

Warszawa 27 stycznia 2020

Dr hab Zbigniew Kaszukur
Profesor Instytutu Chemii Fizycznej PAN
Kierownik Zakładu Katalizy na Metalach
Instytut Chemii Fizycznej PAN
ul.Kasprzaka 44/52
01-224 Warszawa

Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr. Adriana Sulicha
pt. "Defekty struktury monokryształów wybranych tlenków wieloskładnikowych o wysokiej symetrii, zawierających metale ziem rzadkich".

Próby uzyskania ciekawych i technologicznie istotnych właściwości wymagają często syntez złożonych wieloskładnikowych materiałów. Ich opis teoretyczny jest najpełniejszy jeśli udaje się uzyskać monokryształy poszukiwanych związków. Dla zrozumienia właściwości fizycznych takich materiałów kluczowy staje się wtedy opis defektów struktury. Pan mgr. Adrian Sulich w swojej pracy doktorskiej zajął się opisem struktury i defektów monokryształów szeregu wieloskładnikowych tlenków zawierających metale ziem rzadkich. Są to złożone wanadany i borany metali ziem rzadkich, materiały o potencjale technologicznym w obszarze optoelektroniki, w tym techniki laserowej. Monokryształy tych materiałów uzyskuje się w złożonym procesie uniformizacji składu zakończonym krystalizacją metodą Czochralskiego. Materiały te krystalizują ze stosunkowo wysoką symetrią kryształów w układzie romboedrycznym, tetragonalnym i rombowym a ich struktura krystaliczna jest znana. Rozprawa doktorska obejmuje wstępne wyznaczenie parametrów komórek elementarnych i orientacji kryształów, pomiary i opis struktury mozaikowej, blokowej oraz pomiary i opis rozkładu defektów wzdłuż wybranych kierunków na powierzchni kryształów, w tym lokalnych krzywizn. Pomiary, wykonane głównie na wysokorozdzielczym dyfraktometrze rentgenowskim, charakteryzują się wysoką precyzją a skany wzdłuż powierzchni monokryształów oraz mapowanie sieci odwrotnej kryształów były bardzo czasochłonne. Swoją pracę Pan mgr. Sulich zrealizował w Instytucie Fizyki PAN, w zespole prof.dr hab. Wojciecha Paszkowicza, który jest jej promotorem. Promotorem pomocniczym jest dr Jarosław Domagała.

Rozprawa składa się z sześciu rozdziałów. Po wprowadzeniu podającym podstawowe definicje i schematy pojęciowe (I) autor dokonuje przeglądu literatury przedmiotu skupiając się na badaniach charakteryzujących defekty związane z obsadzeniami miejsc sieciowych kryształów. Takich defektów autor nie bada w dalszych częściach rozprawy a czynniki strukturalne refleksów struktury nie były przedmiotem badań. Defekty te mają jednak wpływ na zależność parametrów komórki elementarnej od składu co było przedmiotem badań porównawczych opartych na wynikach własnych i literaturze. Cel rozprawy (rozdział III) jest jasno określony i ograniczony do analizy defektów rozciągniętych a więc struktury mozaikowej, blokowej i lokalnych krzywizn na powierzchni oraz sporadycznie, niejednorodności składu chemicznego wyrażających się przez lokalne zmiany parametrów sieci. Kolejne rozdziały opisują metodykę wykonanych pomiarów i ich interpretacji (IV) oraz wyniki pomiarów z dyskusją (V). Rozprawę zamykają podsumowanie i wnioski.

Głównymi wynikami rozprawy są opisy defektów rozciągniętych dziesięciu badanych monokryształów. Autor zaproponował i wykorzystał do tego celu szereg statystycznych parametrów umożliwiających porównanie stopnia doskonałości kryształów w postaci cyfrowej. Jest to niewątpliwie oryginalny wkład autora w metody opisu defektów rozciągniętych monokryształów. Parametrami tymi są średni promień krzywizny powierzchni krystalograficznych, średnia liczba odcinków o zmieniającej znak krzywiznie na jednostkę długości i parametry przestrzennego rozkładu mikromozajki. Mikromozajka opisywana jest przez parametr lokalizacji defektów, średnie odchylenie gęstości defektów od średniej oraz stopień zmienności gęstości defektów z kroku na krok. Wartości tych parametrów są w pewnym stopniu

zależne od szumu statystycznego i definicji obszaru o jednej krzywiznie. Parametry te mogą być przydatne w praktyce technologicznej do oceny stopnia przydatności uzyskanego monokryształu. Ich wyznaczenie jest jednak dość czasochłonne i w praktyce przemysłowej mało praktyczne. Do oceny gęstości defektów często stosuje się topografię rentgenowską i rozdział V rozprawy zawiera w przypadku jednego z kryształów porównanie obrazów topografii ze skanami dyfrakcyjnymi. Porównanie takie jest jednak trudne a obrazy istotnie różne. Szkoda, że rozprawa nie objęła prób wizualizacji defektów struktury bardziej klasycznymi metodami optycznymi np. przy pomocy mikroskopii polaryzacyjnej. W przypadku badanych transparentnych kryształów o nieliniowych własnościach optycznych metoda ta mogłaby dostarczyć mapy defektów o większej rozdzielczości przestrzennej, które mogłyby być porównane do map uzyskanych metodami krystalograficznymi. Metodami optycznymi można wizualizować strukturę mozaikową, blokową czy zmiany krzywizny choć obraz miałby charakter jakościowy i trudno byłoby o ocenę parametryczną. Takie porównanie byłoby niewątpliwie bardzo ciekawe i byłoby nowością literaturową. Badania defektów struktury z wykorzystaniem mikroskopii polaryzacyjnej są obecne w literaturze (np. *Thermochimica Acta*, 133, 1988, 227, *Crystals* 2016, 6, 142, *Crystals* 2019, 9, 233). Ostatnia z prac pokazuje np. szereg równoległych, łukowatych defektów (ang. striation) wytworzonych na monokryształach $Y_2Ti_2O_7$ na skutek obrotu kryształu w fazie wzrostu.

Praca napisana jest dość klarownie a autor wykazał dobre rozeznanie literaturowe. Lista cytowanej literatury obejmuje 227 pozycji. W opisie metodyki pomiarów i interpretacji autor nie ustrzegł się jednak szeregu błędów i niezręczności. W zamieszczonych na końcu rozprawy dodatkach, wzory opisujące odległość między płaszczyznami hkl w zależności od parametrów sieci a,b,c mają złą numerację a wzory opisujące sieć odwrotną- niekonsekwentne oznaczenia (a^* , a_1 itp).

Definicje parametrów statystycznych opisujących profil krzywizny nie są klarowne. Należałoby je uzupełnić o warunek, że ΔX_i jest długością cięciwy lokalnej krzywizny mierzona w maksymalnym zakresie między punktami gdzie nachylenie pochodnej $X(\omega)$ zmienia znak. Lokalna krzywizna występuje na każdym elementarnym kroku X wzdłuż powierzchni kryształu lecz przyjęcie takich stałych cięciw (kroków skanu po X) prowadzi do $\langle l \rangle$ równego krokowi po X co nie ma sensu.

Przyjęcie długości cięciwy w maksymalnym zakresie krzywizny o tym samym znaku gubi jednak całą zmienność krzywizny w tym zakresie, gdzie może ona się zmieniać lokalnie od bardzo dużych do małych wartości promienia o tym samym znaku. Szczęśliwie omawiane dane doświadczalne pokazują niewielką zmienność krzywizny więc problem ten nie odgrywa w pracy wielkiej roli.

Wartości parametru $\langle l \rangle$ są dość czułe na statystykę pomiarową i wygląda na to, że autor wyśrednia lokalne wartości krzywizny (czasem wykazujące szybkie oscylacje). Opis parametryczny powierzchni kryształu ogniskuje się więc na skali długości rzędu 1 mm.

Definicję parametrów rozkładu mikromozajki należałoby uściślić określając czy parametry szerokości połówkowych (FWHM) dotyczą krzywych dyfrakcyjnych skanu ω czy skanu $2\theta/\omega$. Z kontekstu wynika, że chodzi o skan ω a wtedy zdefiniowane parametry nie dotyczą jedynie mikromozajki ale również lokalnych krzywizn w skali odległości mniejszych niż szerokość wiązki, które mogą poszerzać krzywą odbicia.

W rozdziale IV (str.19) warto na wstępie wprost ograniczyć rozważania do kryształów periodycznych. Podana definicja nie jest zgodna z definicją Unii Krystalograficznej obejmującą obecnie kryształy nieperiodyczne (quasikryształy). Na str.20 rysunek 7 wprowadza w błąd. Dlaczego linie płaszczyzn sieciowych przebiegają przez węzły sieci odwrotnej? Dalsze komentarze do wzorów również wprowadzają w błąd. Komentarz do prawa Bragga sugeruje, że kąt Bragga jest kątem ugięcia wiązki na płaszczyznach krystalograficznych. Kąt ugięcia a poprawniej kąt rozproszenia jest podwojonym kątem Bragga. Wzór (4) jest błędny gdyż przy przyjętych definicjach $\vec{H}_{hkl} = \vec{Q}/(2\pi) = 1/(2\pi) * (\vec{k}_1 - \vec{k}_2)$ a więc różni się od podanego w pracy o czynnik 2π . Ponownie na str. 23 (linia 5) autor pisze o

“podwojonym kącie ugięcia wiązki 2θ ” podczas gdy 2θ jest właśnie kątem rozproszenia zwanym przez autora kątem “ugięcia” (nie podwojonym).

“Ugięcie wiązki na płaszczyznach krystalograficznych” jest sformułowaniem żargonowym nie przystającym do fizycznego zjawiska dyfrakcji. Rozpraszanie fal rentgenowskich zachodzi na wszystkich ładunkach materiału a płaszczyzna krystalograficzna jest abstrakcyjnym tworem, na którym może nie leżeć żaden atom. Wiązka pierwotna się nigdzie nie ugina tylko rozprasza we wszystkich kierunkach. Lepiej mówić o rozpraszaniu wiązki pierwotnej i o wiązce mierzonej promieniowania. Na str.24, l.3 od dołu - poziom szumu 40 cps nie zmniejszy przedłużenie ekspozycji jak sugeruje autor. Zmieni się poziom szumu przy przypadkowym szumie skalujący się z pierwiastkiem n , gdzie n - liczba zliczeń licznika, a więc wzrośnie. Stosunek sygnału do szumu (S/N) wzrośnie wtedy również jak pierwiastek n . Nie należy mylić poziomu szumu z poziomem tła pomiarowego (również rosnącego z czasem pomiaru).

Na str.30, rys.12, oznaczenia układu współrzędnych są niekonsekwentne. Definicja ze str.23 zakłada położenie osi X wzdłuż kierunku \vec{k}_0 - na rysunku oś X narysowano wzdłuż kryształu. Również dalsze wykresy ilustrujące skany wzdłuż powierzchni kryształu używają zmiennej X. Kierunek osi X przyjęto nieintuicyjnie- odwrotnie niż kierunek wzrostu kąta omega. Wynika z niego interpretacja krzywizny z nachylenia prostej łączącej maksima skanów omega (nachylenie w prawo odpowiada wklęsłości).

O ile język rozprawy jest w większości poprawny to jednak wspomnę o kilku niezręcznościach gdyż język rozprawy doktorskiej powinien być językiem ścisłym i precyzyjnym. Już w streszczeniu mowa jest o “wybranym kierunku powierzchni monokryształów” podczas gdy chodzi o wybrany kierunek na powierzchni. W opisie aparatury (str.22) wymieniany jest tzw. attenuator w pisowni angielskiej. Może lepszym terminem byłaby “przysłona absorbująca” ? Zamiast “używanego dyfraktometru” lepiej pisać “stosowanego dyfraktometru” nie sugerując, że był to sprzęt ‘z drugiej ręki’. Na str. 25 (linia 25) zamiast “zmiana kątów padania próbki” lepiej unikać podejrzeń o upadek próbki i pisać “zmiana kątów padania wiązki pierwotnej na powierzchnię próbki”. Na str.33, l.10 od dołu, w opisie wpływu błędów chodzi nie o precyzję wyznaczania θ lecz raczej o dokładność.

Drobnych wątpliwości nastrocza na str.22 (linia 7) oszacowanie szerokości spektralnej linii Cu $K_{\alpha 1}$ lampy rtg. jako $\sim 1 \cdot 10^{-3} (\Delta\lambda/\lambda)$. Deutsch, Hartwig i in. (Phys.Rev.A 1995, 51, 283) podają wartość $\sim 3 \cdot 10^{-4}$.

Przedstawione uwagi krytyczne nie wpływają na wyniki i wnioski rozprawy. Jej wyniki zostały opublikowane w głównej części w Journal of Physics D: Appl.Phys. 2019, 52, 055102 (IF 2.829) i częściowo w dwóch innych pracach z udziałem doktoranta (Crystals 2017 IF 2.144 i CrystEngComm 2018 IF 3.382).

Praca Pana mgr. Adriana Sulicha stanowi w moim przekonaniu oryginalne i samodzielne rozwiązanie problemu naukowego (opracowanie liczbowych wskaźników jakości monokryształów charakteryzujących gęstość i rozkład defektów rozciągniętych) oraz wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata, a zatem spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim w artykule 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595) z późniejszymi zmianami. Wnoszę zatem o dopuszczenie Pana mgr. Adriana Sulicha do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Zbigniew Kaszkur